

## DialogWeb™

2/19/1

012342324  
WPI Acc No: 1999-148431/199913  
XRAM Acc No: C99-043789

**New quality maintaining agent - contains titanium dioxide having oxygen defect as an active agent**  
Patent Assignée: AGENCY OF IND SCI & TECHNOLOGY (AGEN ); FUKAYA M (FUKA-I); MARUSHO SANGYO KK (MARY ); NONAMI S (NONA-I); TAWADA H (TAWA-I); WATANABE E (WATA-I)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 11012115	A	19990119	JP 97180644	A	19970620	199913 B

Priority Applications (No Type Date): JP 97180644 A 19970620

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 11012115	A	6	A01N-059/16	

Abstract (Basic): **JP 11012115 A**

A quality maintaining agent, containing titanium dioxide having oxygen defect (deficiency) as an active ingredient.

USE - A quality maintaining agent is useful for maintaining the quality of products, i.e. preventing the deterioration of products such as foods, clothes, medicines, leather products, wooden products and precision machine etc.

ADVANTAGE - The quality maintaining agent of the present invention absorbs oxygen in the system to prevent oxidation; it shows excellent antioxidant properties, antifungal properties, bactericidal properties and insecticidal properties. The quality maintaining agent of the present invention is made from titanium dioxide (which is a food additive), therefore has high safety. When the titanium dioxide is so provided that it is irradiated with light, it provides active oxygen and oxidize and decomposes odours, and prevents the growth of bacteria and fungi with the active oxygen. The quality maintaining agent shows high weather resistance, durability, and stability.

Dwg.0/0

Title Terms: NEW; QUALITY; MAINTAIN; AGENT; CONTAIN; TITANIUM; OXYGEN; DEFECT; ACTIVE; AGENT

Derwent Class: B07; D13; D18; E32; F06; F09

International Patent Class (Main): A01N-059/16

International Patent Class (Additional): A23L-003/358; B01J-035/02; C01G-023/047

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): B05-A03B; B12-M06; D03-H01P; D07-B; E11-Q02; E31-D02; E35-K02; F03-C; F05-B01

Chemical Fragment Codes (M2):

\*01\* A422 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M781  
M903 M904 M910 P220 P241 P341 Q225 Q242 Q322 Q324 Q624 R01966-K  
R01966-T R01966-U

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* A422 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M781  
M903 M904 M910 P220 P241 P341 Q225 Q242 Q322 Q324 Q624 R01966-K  
R01966-T R01966-U

Derwent Registry Numbers: 1966-U

Specific Compound Numbers: R01966-K; R01966-T; R01966-U

©1997-2001 The Dialog Corporation -

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11012115 A**

(43) Date of publication of application: **19.01.99**

(51) Int. Cl

**A01N 59/16  
B01J 35/02  
C01G 23/047  
// A23L 3/358**

(21) Application number: **09180644**

(22) Date of filing: **20.06.97**

(71) Applicant: **AGENCY OF IND  
SCIENCE & TECHNOL  
MARUKATSU SANGYO  
KKTOUGEDA  
HIROSHIWATANABE  
EIJINONAMI TOORU FUKAYA  
MITSUHARU**

(72) Inventor: **TOUGEDA HIROSHI  
WATANABE EIJI  
NONAMI TOORU  
FUKAYA MITSUHARU  
NAKAZAWA HIROSHI  
OMORI HIDEAKI**

**(54) QUALITY PRESERVING AGENT AND USE  
THEREOF**

**(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a quality preserving agent excellent in safety, antioxidative effect, fungicidal effect, bactericidal effect and insecticidal effect by containing a titanium dioxide having an oxygen defect as an active ingredient.

**SOLUTION:** This quality preserving agent contains a ultrafine particle titanium dioxide of anatase crystal form, having an oxygen defect as an active ingredient.

The ratio of the oxygen defect of the titanium dioxide having the oxygen defect is preferably 0.01-50% based on the number of oxygen atoms in the titanium oxide. The titanium oxide having the oxygen defect is obtained by e.g. heating titanium oxide in oxygen-free atmosphere (e.g.; atmosphere of a rare gas element such as argon, neon and helium, a nitrogen gas, etc.), at preferably 2800°C. In this case, by heating with irradiating a light (e.g.; ultraviolet rays), the ratio of the oxygen defect is increased and an oxygen absorbing capacity is also increased.

**COPYRIGHT: (C)1999,JPO**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-12115

(43)公開日 平成11年(1999)1月19日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
A 01 N 59/16  
B 01 J 35/02  
C 01 G 23/047  
// A 23 L 3/358

識別記号  
ZAB  
ZAB

F I  
A 01 N 59/16  
B 01 J 35/02  
C 01 G 23/047  
A 23 L 3/358

ZAB Z  
ZAB J

審査請求 有 請求項の数4 FD (全6頁)

(21)出願番号 特願平9-180644

(22)出願日 平成9年(1997)6月20日

(71)出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74)上記1名の指定代理人 工業技術院名古屋工業技術  
研究所長 (外1名)

(71)出願人 594117700

丸勝産業株式会社

千葉県船橋市本町3丁目33番13号

(71)出願人 597012817

塙田 博史

愛知県名古屋市名東区平和が丘1丁目70番

地 猪子石住宅4棟301号

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 品質保持剤及びその使用方法

(57)【要約】

【課題】 酸化防止効果、防カビ効果、殺菌効果、防虫効果などに現に優れており、また安全性にも優れていると推定される、品質保持剤及びその使用方法の提供。

【解決手段】 酸素欠陥を有する二酸化チタンを有効成分として含有する品質保持剤、及び該品質保持剤を品質保持の対象とする物と一緒に1つの密閉系内に、該品質保持剤に光が当る状態で保持することを特徴とする該品質保持剤の使用方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸素欠陥を有する二酸化チタンを有効成分として含有する品質保持剤。

【請求項2】 酸素欠陥を有する二酸化チタンがアナターゼの結晶形である請求項1記載の品質保持剤。

【請求項3】 酸素欠陥を有する二酸化チタンの酸素欠陥の割合が0.01～50%である請求項1または2記載の品質保持剤。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれかに記載の品質保持剤を品質保持の対象とする物と一緒に1つの密閉系内に、該品質保持剤に光が当る状態で保持することを特徴とする該品質保持剤の使用方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、品質保持剤及びその使用方法に関する。さらに詳しくは、本発明は食品、衣料品、医薬品、革製品、木製品、精密機械などの種々の物や商品のカビや菌、虫、酸化などによる品質の劣化を防止する品質保持剤及びその使用方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 カビや菌、虫などによる物や商品の被害防止剤として、これまでクレゾールなどの殺菌剤、ナフタリンなどの防虫剤、銀、銅、亜鉛、白金などを含んだ抗菌抗カビ剤などが使われてきた。しかし、これらはいずれも人体に対して有害であるため、アレルギーなどを引き起こすという問題があり、また、食品への使用は不可能であった。最近、鉄を含んだ脱酸素剤が食品の劣化防止剤として普及してきているが、食品の味や色を変質させることがあり、しかも、殺菌についてはほとんど効果がないなどの欠点があった。最近、二酸化チタンに光を当てた際に生じる電子と正孔に基づくOHラジカルなどの活性酸素による抗菌効果や有機物の分解が注目されている（坪田ら、「用水と廃水」 Vo1. 38, N o. 4, 290-296 (1996) ; 坪田、「セラミックス」 Vo1. 31 N o. 7, 587-589 (1996) ; 坪田、「東海化学工業会報」 N o. 196, 1-4 (1996) など）。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記点に鑑み、安全性に優れ、酸化防止効果や防カビ効果、殺菌効果、防虫効果に優れた経済的な品質保持剤及びその使用方法を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記の目的を達成するため銳意研究を重ねた結果、食品添加物として認められている安全無害な物質である二酸化チタンを窒素ガスなどの不活性ガス中で加熱したり、密閉系で光を照射したりすると、酸素欠陥を有する二酸化チタンが得られ、これを密閉系内で食品や衣料などと一緒に置いておくと、系内の酸素を吸収して酸素欠乏状態を作り出

して酸化を防ぐと共に優れた殺菌抗カビ作用、防虫作用を示し、そのとき、さらにこの酸素欠陥を有する二酸化チタンに光が当たるようにしておくと、電子と正孔が生成してその酸化還元作用、つまり光触媒作用により菌やカビの出す毒素を分解するとともに雑菌およびカビの繁殖を効果的に防止できることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は酸素欠陥を有する二酸化チタンを有効成分として含有する品質保持剤、および該品質保持剤を品質保持の対象とする物と一緒に1つの密閉系内に、該品質保持剤に光が当る状態で保持することを特徴とする該品質保持剤の使用方法に関する。

【0005】 なお、「従来の技術」の項で言及した本発明者の一人である坪田または坪田らの文献には二酸化チタンに光を照射した際に生じる光触媒作用についての記載はあるが、酸素欠陥を有する二酸化チタンについての記載および示唆はなく、その酸素吸収能や光触媒作用についても当然記載されておらずまた示唆されていない。

## 【0006】

【発明の実施の形態】 本発明に用いられる酸素欠陥を有する二酸化チタンは、ルチルやブルッカイトなどの結晶形や非晶質のものでも良いが、アナターゼの形のものがより好ましい。また、酸素欠陥を有する二酸化チタンの形状は、特に制限はなく、例えば粒状、球状、板状、円柱状、円筒状、粉末状、顆粒状などであって良いが、表面積が大きく、酸素吸収速度の大きな粉末状や顆粒状のものがより好ましく、超微粒子状のものが特に好ましい。さらに酸素欠陥を有する二酸化チタンの純度は、低いものでも使用できるが、性能の点から高いほうが好ましく、例えば80～100%のものが、その中でも100%またはそれに近いものが好ましく用いられる。

【0007】 本発明に用いられる酸素欠陥を有する二酸化チタンの酸素欠陥の割合は、二酸化チタン中の酸素原子の数の0.01%から50%の範囲であること、すなわち、二酸化チタン中の0.01～50%が脱離したものが好ましい。酸素欠陥の割合がこれ以下であると、二酸化チタン1mol当たり1ml以下の酸素吸収能となり、酸素吸収能が小さすぎて殺菌抗カビ作用や防虫作用に乏しく、また、これ以上であっても、酸素を吸収しにくくなり殺菌抗カビ作用や防虫作用が小さくなってしまう。

【0008】 本発明で使用する酸素欠陥を有する二酸化チタンは、二酸化チタンを無酸素雰囲気中で加熱することによって製造される。そのときの加熱温度は高いほうが製造時間が短くて済み、酸素欠陥の割合も大きくなり、酸素吸収能力も大きくなるが、あまり加熱温度が高すぎると二酸化チタンの結晶形が光触媒活性の低いルチルになってしまふため、加熱温度は800℃までが好ましい。また、二酸化チタンを加熱して酸素欠陥を有する二酸化チタンを製造する際に、光を照射しながら行うと、製造時間が短くて済み、酸素欠陥の割合も大きくな

り、酸素吸収能力も大きくなる。光としては自然光、紫外線、可視光などを用いることができるが、紫外線などの波長の短い光が好ましい。光の照射下の製造は、室温でも行うことができる。

【0009】酸素欠陥を有する二酸化チタンを製造する際の雰囲気は、無酸素雰囲気であれば良いが、アルゴン、ネオン、ヘリウム等の希ガス元素、窒素ガス、水素ガスあるいはそれらの混合ガスの雰囲気であることが好ましい。また、酸素欠陥を有する二酸化チタンは、密閉系で二酸化チタンに光を照射することによっても製造でき、このとき加熱すると迅速に製造できる。さらに、酸素欠陥を有する二酸化チタンの製造を減圧下に行うと迅速に製造できる。なお、上記のようにして製造された酸素欠陥を有する二酸化チタンの結晶形及び形状は、原則として原料として用いた二酸化チタンの結晶形及び形状と同様であるが、高温で加熱した場合には結晶転移が起こる。

【0010】本発明の品質保持剤は、上記のようにして製造した酸素欠陥を有する二酸化チタンのみからなっていてもよいが、種々の担体に担持させた酸素欠陥を有する二酸化チタンからなっていてもよい。担体としては特に制限はないが、例えば、シリカゲル、ゼオライト、素焼粘土、セラミックス、ガラス玉、プラスチック、紙などが挙げられる。

【0011】担体に担持させた酸素欠陥を有する二酸化チタンは、単に酸素欠陥を有する二酸化チタンと担体とを混合することによっても製造することができるが、密着性の観点から以下のようにして製造するのが好ましい。すなわち、二酸化チタン粉末の懸濁液や、チタンのアルコキシド（チタンテトライソプロポキシドなど）などを硝酸などの触媒の存在下に加水分解して調製したチタニアソルを担体にコートして加熱焼成してチタニアソルを二酸化チタンに変換したり、二酸化チタンを担体の繊維にすき込んだりした後、二酸化チタンから、上記酸素欠陥を有する二酸化チタンの製造方法と同様にして、酸素を脱離させることによって製造することができる。なお、上記のようにして担体に担持させた二酸化チタンを製造する方法は、例えば前出の坪田ら、「用水と廃水」 Vol. 38, No. 4, 290-296 (1996) に例示されている。

【0012】このようにして得られた本発明による品質保持剤を空気が透過する袋などに入れ、箱や缶や、できれば密閉できる容器などの中に、保存すべき食品や衣料、医薬品、革製品、木製品、精密機械などの物や商品と一緒に入れておくと、系内の酸素を吸収して酸素欠乏状態を作り出して酸化を防ぐと共に、優れた殺菌抗カビ作用、防虫作用を示し、物や商品に有害化学物質が染み込むこともなく、安全にその品質を長期間保持することができる。

【0013】そして、その使用時に、袋や容器を透明な

ものにするなどして二酸化チタンに光が当るようにしておると、二酸化チタンに電子と正孔が生成してその酸化還元作用、すなわち光触媒作用により系内の酸素を活性酸素に変え、その強力な酸化力により系内の臭いや菌・カビの出す毒素を炭酸ガスにまで分解すると共に、雑菌やカビの繁殖を効果的に防止することができる。なお、光としては、紫外線を多く含む光が好ましいが、自然光や可視光でも、また電球や蛍光灯の光でも良く、これらの光で光触媒作用が発揮される。

10 【0014】本発明の品質保持剤の使用量は、これを使用する系内の酸素量と品質保持剤中の酸素欠陥を有する二酸化チタンの酸素吸収能との比較から決定することができる。本品質保持剤を光の当らない状況下で使用する場合には、系内の酸素量を望まれる量（この量は使用される個々の場合及びその目的によって変化し得る）、例えば0にするのに見合う量の品質保持剤を使用する必要があるが、光の当る状況下では、必ずしもこの見合う量を使用する必要はなく、この見合う量より少ない量、例えばその半分とか1/10の量の使用量でも良い。その20理由は、すでに述べたごとく、光触媒作用により、系内の残存酸素が活性酸素に変化して系内の臭いや毒素の炭酸ガスへの分解や微生物の繁殖の防止が効果的に行われると共に、それにより系内の酸素がさらに減少するからである。

【0015】

【実施例】以下に本発明の実施例を示す。

#### 実施例1

30 予め乾燥した二酸化チタンの超微粒子10gを電気炉に入れ、窒素気流中で800°Cで加熱した結果、12%の重量減少が見られた。これは、二酸化チタン中の酸素原子の約30%が脱離したことに相当する。得られた酸素欠陥を有する二酸化チタン（品質保持剤）を空気の通る紙袋に入れ、和菓子の入っている500mlの容積のプラスチック容器に入れて密閉し、酸素濃度計で容器内の空気中の酸素濃度を測定した。その結果、酸素濃度が急激に減少し、数十分でほぼ0になった。そして、品質保持剤を入れなかった場合、3日後にカビが生えてきたが、品質保持剤を入れたものは半月経ってもカビが生えてこなかった。この品質保持剤を用いて同実験を繰り返したところ、効果に変化が見られなかった。

【0016】実施例2

予め乾燥した径約5mmのアナターゼ形の粒状二酸化チタン10gを電気炉に入れ、減圧下150°Cで加熱した後、室温まで放冷した。その結果、1%の重量減少が見られた。これは、二酸化チタン中の酸素原子の約2.5%が脱離したことに相当する。得られた酸素欠陥を有する二酸化チタン（品質保持剤）を空気が通るようにした入れ物に入れ、桃ジュースを入れた透明なガラス容器（容積250ml）の蓋の内側にはめて、蓋を閉めた。そして、酸素濃度計で容器上部の残存空気中の酸素濃度

50

を測定した結果、酸素濃度が8%にまで減少した。ついで該容器を明るいところに移したところ、酸素濃度がさらに減少してほぼ0になった。そして、品質保持剤を入れなかった場合、1日も経たないうちに桃ジュースに色がついてきて味もおかしくなってきたが、品質保持剤を入れたものは3日経っても桃ジュースの色や味に変化がなかった。実験後、品質保持剤を取り出してX線回折装置で結晶形を調べた結果、二酸化チタンのアナーゼ100%であった。

## 【0017】実施例3

予め乾燥した二酸化チタン粉末15gを容積100mlの透明なプラスチック容器に入れて密閉した後、ポンプで減圧しながら、300Wのキセノンランプの光を照射した結果、3%の重量減少が見られた。これは、二酸化チタン中の酸素原子の約7.5%が脱離したことによる。その後、この容器にラップで包んだ白菜漬を入れて密閉し、蛍光灯の下に放置し、酸素濃度計で容器内の空気中の酸素濃度を測定した。その結果、酸素濃度が減少し、ほぼ0になった。そして、1週間後、品質保持剤を入れなかった場合、白菜漬がすっぽくなっていたが、品質保持剤を入れたものは味に変化がなかった。

## 【0018】実施例4

アナーゼ形の二酸化チタン粉末と粘土を等量混ぜて焼き固めた径1cmほどの二酸化チタンペレット120gを電気炉に入れ、アルゴン気流中で室温から500℃まで加熱した後、室温まで放冷した。その結果、5%の重量減少が見られた。これは、二酸化チタン中の酸素原子の約25%が脱離したことによる。得られた品質保持剤を酸素透過性の透明なポリ袋に入れ、容積2Lの透明なプラスチックス容器に入れた生茶ソバの上に置き密閉した後、2000ルックスの電灯の下に置き、酸素濃度計で容器内の酸素濃度を測定した。その結果、酸素濃度が0にまで減少した。品質保持剤を入れなかった場合は5日後にソバのクロロフィルの緑色が退色してきたが、品質保持剤を入れた場合は20日経っても色が変わらず、退色防止と風味保持効果が見られた。

## 【0019】実施例5

予め乾燥した二酸化チタン粉末50gをセラミックスの容器に入れ、グローブボックスの中のホットプレートの上に置き、グローブボックスを閉じた後、ポンプで減圧しながら、石英ガラスの窓を通して500Wの水銀ランプの光を照射し、250℃に加熱した。その結果、14%の重量減少が見られた。これは、二酸化チタン中の酸素原子の約35%が脱離したことによる。得られた酸素欠陥を有する二酸化チタン（品質保持剤）を空気の通る紙袋に入れ、風邪薬の入っている500mlの容積の透明なプラスチック容器に入れて密閉し、明るいところに置いて酸素濃度計で容器内の空気中の酸素濃度を測定した。その結果、酸素濃度が急激に減少し、数分でほぼ0になった。そして、1カ月後に風邪薬の品質を調べ

たところ、品質保持剤を入れなかった場合、風邪薬の中のビタミンCの酸化が進んでいたが、品質保持剤を入れた場合はビタミンCの品質に変化がなかった。

## 【0020】実施例6

蓋の内側に物が入れられ空気が通るように小部屋をつけてある透明なプラスチック容器（容積300ml）の小部屋に予め乾燥した径約7mmのアナーゼ形の球状二酸化チタン20gを入れた後、内部の空気をアルゴンガスで置換した。次に、容器の外側から二酸化チタンに向けて太陽光を1時間ほど当て、酸素を脱離させて酸素欠陥を有する二酸化チタン（品質保持剤）を作った。その後、容器内にリンゴジュースを注いで密閉し、明るいところに置いて酸素濃度計で容器内の残存空気中の酸素濃度を測定した。その結果、酸素濃度が5%にまで急激に減少し、ついでさらに徐々に減少してほぼ0になった。そして、品質保持剤を入れなかった場合、半日も経たないうちにリンゴジュースに色がついてきたが、品質保持剤を入れた場合には1日経っても色の変化がなかった。実験後、二酸化チタンを取り出して、X線回折装置で結晶形を調べた結果、アナーゼ100%であった。

## 【0021】実施例7

予め乾燥した径約5mmの粒状二酸化チタン100gを電気炉に入れ、水素気流中で700℃に加熱した結果、20%の重量減少が見られた。これは、二酸化チタン中の酸素原子の約50%が脱離したことによる。得られた酸素欠陥を有する二酸化チタン（品質保持剤）を容積4000mlの透明なプラスチックス容器の8分目まで入れた玄米の上に撒いて密閉した後、南側窓際に置いて、酸素濃度計で容器内の酸素濃度を測定した。その結果、酸素濃度が急激に0まで減少していった。品質保持剤を入れなかった場合は、10日後にコクソウ虫がわいてきたが、品質保持剤を入れた場合には1カ月経っても虫がわからず、玄米に対する防虫効果が見られた。

## 【0022】実施例8

予め乾燥したアナーゼ形の二酸化チタンの径2mmのペレット30gを電気炉に入れ、空气中で150℃で加熱した後、室温まで放冷した。その結果、0.1%の重量減少が見られた。これは、二酸化チタン中の酸素原子の約0.25%が脱離したことによる。得られた酸素欠陥を有する二酸化チタン（品質保持剤）を和紙の袋に入れ、ポテトチップスと共に容積500mlの透明なプラスチック容器に入れて日の当るところに置き、酸素濃度計で容器内の酸素濃度を測定した。その結果、酸素濃度が徐々に0%にまで減少していった。2週間後、開封してポテトチップスの過酸化物価（P. O. V.）を調べた結果、品質保持剤を入れなかった場合、4.5から42 (meq/kg) に上昇したが、品質保持剤を入れた場合、4.5 (meq/kg) のまま変わらず、酸化に対する顕著な防止効果が見られた。

## 【0023】実施例9

シリカゲルの表面に二酸化チタンをコートした予め乾燥した径3 mmのペレット90 g (二酸化チタン含有量10%) を電気炉に入れ、ヘリウム気流中で550℃で加熱した後、室温まで放冷した。その結果、1.8%の重量減少が見られた。これは、二酸化チタン中の酸素原子の約4.5%が脱離したことに相当する。得られた品質保持剤を食パンと共に容積1200 mlのパンケースに入れて密閉し、明るいところに置いて、酸素濃度計で容器内の空気中の酸素濃度を測定したところ、酸素濃度が減少してほぼ0になった。そして、品質保持剤を入れなかった場合は3日後にカビが生えてきたが、品質保持剤を入れた場合は2週間経ってもカビが生えてこなかった。

#### 【0024】実施例10

予め乾燥したアナーゼ形の二酸化チタンの4 mmのペレット30 gをセラミックス製の容器に入れ、グローブボックスの中の微量天秤の上に置き、ガス雰囲気をアルゴンで置換した後、二酸化チタン中の酸素原子の約0.01%相当の酸素が脱離するまでグローブボックスのブラックライトの光を照射した。得られた酸素欠陥を有する二酸化チタン (品質保持剤) を酸素透過性の透明なポリ袋に入れ、バーピーナツ100 gの入っている酸素不透過性の透明ポリ袋の中に入れた後、密閉し、日の当るところに置いた。その結果、品質保持剤を入れなかった場合、1週間後、バーピーナツの過酸化物価 (P. O. V.) が0から22 (meq/kg) に上昇したが、品質保持剤を入れた場合、2 (meq/kg) とほとんど変わらず、酸化に対する顕著な防止効果が見られた。

#### 【0025】実施例11

予め乾燥した径約3 mmのアナーゼ形の粒状二酸化チタン5 gを電気炉に入れ、窒素とアルゴンの混合気流中で300℃まで加熱した結果、5%の重量減少が見られた。これは、二酸化チタン中の酸素原子の約12.5%が脱離したことに相当する。得られた酸素欠陥を有する二酸化チタン (品質保持剤) を酸素透過性の透明なポリ袋に入れ、65℃で10分間火入れした日本酒の入っている720 mlの容積の瓶の栓の所に空気が流通するように入れ、密栓した後、密閉に置き、酸素濃度計で容器内の空気中の酸素濃度を測定した。その結果、酸素濃度が3%にまで減少した後、さらに徐々に減少してほぼ0になった。

【0026】1カ月後、中に入っていた日本酒の着色度 (430 mm 10 mmセル使用) 、鉄イオン濃度を調べ、官能検査を行った。その結果、品質保持剤を入れな

かった場合、鉄イオン濃度は0.044 ppmで変わらなかったが、着色度が0.002から0.0032に増加したのに対し、品質保持剤を入れた場合には、鉄イオン濃度も変わらず、着色度も0.0022とほとんど変わらなかった。また、味、香り、色について8名のパネラーによって5点法 (1:最良) で評価した結果、品質保持剤を入れなかった場合、2.5であったのに対し、品質保持剤を入れた場合には1.2と優れた値が得られた。さらに、上記品質保持剤の代わりに鉄系脱酸素剤を使用して同様の実験を行った結果、鉄イオン濃度が0.044 ppmから0.053 ppmに、また、着色度も0.002から0.0034に増加し、官能検査の結果も2.7で渋みと異臭が指摘された。また、実験後、二酸化チタンを取り出して、X線回折装置で結晶形を調べた結果、アナーゼ100%であった。以上のように、本発明の品質保持剤が鉄系脱酸素剤に比較しても優秀な性能を有していることが判明した。

#### 【0027】

【発明の効果】本発明の品質保持剤は、以上に説明したように、安全性に優れ、酸化防止効果や防カビ効果、殺菌効果、防虫効果に優れる。本発明の品質保持剤は、食品添加物として認められている安全無害な物質である二酸化チタンを原料としており、単にその酸素の一部を脱離することにより製造されるので、安全性が高いものと推定される。

【0028】本品質保持剤を密閉系内で食品や医薬品、衣料品などと一緒に置いておくと、系内の酸素を吸収して酸素欠乏状態を作り出して酸化を防ぐと共に優れた殺菌防カビ作用、防虫作用を示す。そしてこのとき、二酸化チタンに光が当るようにしておくと、二酸化チタン上に電子と正孔が生成してその酸化還元作用により活性酸素が生じ、その強力な酸化力で密閉系内のにおいや菌、カビの出す毒素などの有機物を炭酸ガスにまで酸化分解して系内の酸素を消費していくと共に、活性酸素の働きにより雑菌やカビの繁殖を効果的に防止できる。

【0029】二酸化チタンは塗料や化粧品、歯磨き粉などにも使われており、耐候性や耐久性に優れ、安全無害という利点を持っている。このため、本発明による品質保持剤も耐熱性、耐光性、耐候性、安定性、安全性に優れており、さらにある程度の温気も吸着して除くことができ、耐水性にも優れている可能性が高い。さらに、本発明による品質保持剤は、熱や光を加えることによって簡単に再生でき、半永久的に繰り返し使用できるため、非常に経済的である。

## フロントページの続き

(71)出願人 597095979  
渡辺 栄次  
愛知県海部郡佐屋町大字善太新田字古株41  
番地  
(71)出願人 597039869  
野浪 亨  
愛知県名古屋市名東区平和が丘1丁目70番  
地 猪子石住宅1棟302号  
(71)出願人 597095980  
深谷 光春  
愛知県名古屋市千種区北千種1丁目6番32  
号 千種西住宅2棟501号  
(74)上記5名の代理人 弁理士 坂口 昇造  
(72)発明者 坂田 博史  
愛知県名古屋市名東区平和が丘1丁目70番  
地 猪子石住宅4棟301号

(72)発明者 渡辺 栄次  
愛知県海部郡佐屋町大字善太新田字古株41  
番地  
(72)発明者 野浪 亨  
愛知県名古屋市名東区平和が丘1丁目70番  
地 猪子石住宅1棟302号  
(72)発明者 深谷 光春  
愛知県名古屋市千種区北千種1丁目6番32  
号 千種西住宅2棟501号  
(72)発明者 中澤 宏  
千葉県船橋市本町3丁目33番13号丸勝産業  
株式会社内  
(72)発明者 大毛利 英昭  
千葉県船橋市本町3丁目33番13号丸勝産業  
株式会社内